

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideki ENDOU, et al.

GAU: 1713

SERIAL NO: 10/722,525

EXAMINER:

FILED: November 28, 2003

FOR: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION



REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2003-026053	February 3, 2003
JAPAN	2003-386156	November 17, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 3 日
Date of Application:

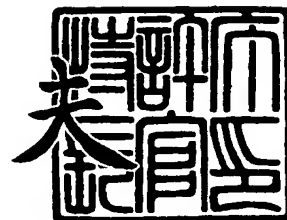
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 6 0 5 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 6 0 5 3]

出 願 人 旭ファイバーグラス株式会社
Applicant(s): 旭硝子株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 明細書**【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂、該熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して 0. 1 ～ 5 0 質量部のリン酸塩系ガラスおよび該熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して 0. 1 ～ 5 0 質量部の前記リン酸塩系ガラス以外のリン系難燃剤を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

ハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂およびアクリロニトリルブタジエンスチレン系共重合体樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに滴下防止剤を、ハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して 0. 0 5 ～ 2 質量部を含有する、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

リン酸塩系ガラス以外のリン系難燃剤が、モノマー型リン酸エステル系難燃剤および縮合型リン酸エステル系難燃剤からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1、2 または 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

リン酸塩系ガラスが、3 0 0℃より高く、4 0 0℃より低いガラス転移点を有する、請求項 1、2、3 または 4 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

リン酸塩系ガラスが予め表面処理されているリン酸塩系ガラスである、請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、詳しくは、難燃性に優れ、リサイクル性の改良された熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

熱可塑性樹脂組成物は成形性が優れているため、種々の形状の成形品を得るための材料として広く使用されている。しかし、一般に熱可塑性樹脂の多くは易燃性であり、難燃性に劣るため成形品の使用範囲が大きく限定されてしまう。そこで熱可塑性樹脂組成物の難燃性能を向上させるために様々な難燃剤が開発されており、一般的には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の、脱水時の吸熱効果を利用した金属水酸化物；デカブロモジフェニルエーテル、塩素化パラフィンに代表される、臭素原子、塩素原子等のハロゲン原子を含む化合物；酸化モリブデン、三酸化アンチモン等の、特に燃焼時の発煙抑制に効果がある金属酸化物等が使用されている。また、リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、赤燐に代表される、リン系化合物も難燃効果を示すことが知られている。リン系化合物は燃焼時にポリリン酸になり燃焼表面を被覆したり、また脱水作用により樹脂を炭化する作用があると言われている。

【0003】

塩素原子や臭素原子を含む樹脂、塩素原子や臭素原子を含むハロゲン系難燃剤が配合された樹脂は、環境問題の観点からその使用が避けられる傾向にある。このため、リン系化合物はハロゲンを含まない難燃剤として注目されている。しかし、リン系化合物は約350～450℃の範囲で分解するので、450℃以上の温度域では難燃効果が劣る場合が多いという問題があった。また、液状のリン系化合物を配合した樹脂組成物は、耐熱強度不足になる場合が多いという問題があった。

【0004】

さらに、低融点ガラスは加熱時に成形物の表面にガラス質の被膜を形成し、酸素を遮断する機能があるため難燃剤としての機能が期待される。特許文献1には、硫酸塩から成る低融点ガラスが効果的であることが記載されているが、該ガラ

スは耐水性に問題があり実用化されていない。それに対し、特許文献 2、3 には、硫酸塩を含んだリン酸塩系ガラスが塩化ビニル系樹脂の燃焼時の発煙抑制効果が高いことが記載されている。しかし、このリン酸塩系ガラスは発煙抑制効果を主目的にした低融点ガラスであり、発煙抑制効果を主目的とされない塩素を含まない樹脂に対してはその効果は明らかではない。また、特許文献 4、5 には、実用的な耐水性を保持しながら熱可塑性樹脂に対し高い難燃効果を示すリン酸塩系ガラスが記載されている。しかし、これらリン酸塩系ガラスの中には、4 0 0℃を超えるガラス転移点を有するガラスや 3 0 0℃未満ガラス転移点を有するガラスがあるため、3 0 0～4 0 0℃程度の温度域で分解が始まる樹脂に対して十分な難燃性を付与することが難しい場合があった。

【0 0 0 5】

また、環境問題、省資源の観点から樹脂組成物を成形して得られる成形品のリサイクル性、すなわち、廃成形品を再度溶融混練して成形品を得ることを繰り返した際に、該成形品の物性や難燃性の低下の少ない樹脂組成物が求められている（特許文献 6 参照）。しかしながら、リン系難燃剤を配合した樹脂組成物を成形して得られる成形品をリサイクルした場合に、難燃性の低下により、再生利用する回数が限られるという問題があった。また、特許文献 7 には、難燃剤として低融点ガラスを配合した樹脂組成物が開示されているが、そのリサイクル性については何ら考慮されていない。

【0 0 0 6】

【特許文献 1】

米国特許第 4 5 4 4 6 9 5 号公報

【特許文献 2】

特開平 0 9 - 0 0 3 3 3 5 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 0 - 1 0 1 3 6 4 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 6 4 0 3 6 号公報

【特許文献 5】

特開 2001-64524 号公報

【特許文献 6】

特開 2000-226502 号公報

【特許文献 7】

特開 2001-234168 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特定の熱可塑性樹脂に対し上記の問題点を解決し、難燃性に優れ、リサイクル性の改良された成形品を得ることができる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、難燃性を有する熱可塑性樹脂組成物を見出した。すなわち、本発明は、下記熱可塑性樹脂組成物である。

【0009】

ハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂、該熱可塑性樹脂 100 質量部に対して 0.1～50 質量部のリン酸塩系ガラスおよび該熱可塑性樹脂 100 質量部に対して 0.1～50 質量部の前記リン酸塩系ガラス以外のリン系難燃剤を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【0010】

本発明はまた、上記組成物において、ハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂がポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂およびアクリロニトリル-ブタジエンスチレン系共重合体樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂である、熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0011】

また、本発明は、前記組成物において、さらに滴下防止剤を前記熱可塑性樹脂 100 質量部に対して 0.05～2 質量部を含有する熱可塑性樹脂組成物を提供

する。また、本発明は、前記組成物において、前記リン酸塩系ガラス以外のリン系難燃剤がモノマー型リン酸エステル系難燃剤および縮合型リン酸エステル系難燃剤からなる群より選択される少なくとも1種である熱可塑性樹脂組成物を提供する。また、本発明は、前記組成物において、リン酸塩系ガラスが、300℃より高く、400℃より低いガラス転移点を有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。また、本発明は、前記組成物において、リン酸塩系ガラスが予め表面処理されている熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

〔熱可塑性樹脂の説明〕

本発明におけるハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂は、そのポリマー構造中に塩素原子や臭素原子などのハロゲン原子を実質的に有しない熱可塑性樹脂である。この熱可塑性樹脂としては、耐熱性の高いいわゆるエンジニアリング樹脂が好ましい。このエンジニアリングプラスチックは特に電気部品用途に使用され、難燃化の必要性が高い樹脂である。このような樹脂は可燃性が高く、また難燃剤を多量に配合するとその樹脂の機械的物性などの特徴が発揮され難い樹脂であり、本発明による難燃化の効果が顕著に発揮される。

【0013】

本発明におけるハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン系共重合体樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂であることが好ましい。特に好ましいハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂は、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン系共重合体樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂である。

【0014】

上記の本発明において好ましい熱可塑性樹脂はこれら相互の混合物でもよく、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂の混合物であってもよい。また、これらの熱可塑性樹脂はそのポリマー構造中に他のモノマー単位を主たるモノマー単位よりも少量有していてもよく、たとえばポリスチレン系樹脂としてはブタジエン単位を有するポリスチレン系樹脂であってもよい。またこれら熱可塑性樹脂は、主たる樹脂よりも少量の他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。これら他のモノマー単位や他の樹脂の割合は全熱可塑性樹脂に対して50質量%未満であり、30質量%以下が好ましい。

【0015】

上記の本発明において好ましい熱可塑性樹脂と混合して使用しうる他の熱可塑性樹脂としては、ハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂が好ましい。このような他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂などに代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンオキサド系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂等が挙げられる。

【0016】

本発明におけるハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂（以下、単に熱可塑性樹脂という）の形態は、特に制限なく、ペレット状、粒状、粉末状、繊維状などの種々の形態を用いることができる。また、上記熱可塑性樹脂として、熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる成形品を、リサイクルして得られる熱可塑性樹脂組成物を含んでもよい。

【0017】

[リン酸塩系ガラスの説明]

本発明におけるリン酸塩系ガラスは、樹脂用難燃剤として機能し得る比較的低融点のリン酸塩系ガラスであり、そのガラス転移温度は200℃より高く500℃より低いことが好ましい。特に、300℃より高く400℃より低いガラス転移点を示すリン酸塩系ガラスが好ましい。ガラス転移点が低すぎると、熱可塑性樹脂組成物の樹脂成分が燃焼する際の熱によってガラスが熔融しやすくなり、低い温度での難燃効果はあるものの、高温領域では、ガラスの粘性が低くなって

流動しやすくなり、ガラスの皮膜を形成し難くなり、結果として難燃性や発煙抑止の効果が劣る。また、ガラス転移点が高すぎると、熱可塑性樹脂組成物の樹脂成分が燃焼する際の熱によってガラスが溶融しガラスの皮膜の形成し難くなり、結果として難燃性や発煙抑止の効果が劣る。前記熱可塑性樹脂の種類とその燃焼時の性質を考慮すると、リン酸塩系ガラスのガラス転移温度は300℃より高く400℃より低いことが好ましい。

【0018】

本発明におけるリン酸塩系ガラスの組成は、樹脂組成物やそれから得られる成形品において難燃性付与や燃焼時の発煙抑止の効果を発現し、かつ、安定した量産が可能であるものであれば、特に限定はされない。リン酸塩系ガラス中のリン成分の量は P_2O_5 に換算したモル%表示で10～60%が適当であり、15～45%が好ましい。好ましいリン酸塩系ガラスは、 P_2O_5 を含み、かつ少なくとも RO （ここで R は Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sn 、 Ba などの2価の金属）、 R'_2O （ここで R' は Li 、 Na 、 K などの1価のアルカリ金属）、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 SO_3 のいずれか1種を含むリン酸塩系ガラスが好ましい。具体的には例えば、 $P_2O_5-ZnO-R'_2O$ 系ガラス、 $P_2O_5-ZnO-SO_3$ 系ガラス、 $P_2O_5-Al_2O_3-B_2O_3$ 系ガラスなどがある。

【0019】

リン酸塩系ガラスとしては、モル%表示で、15～45%の P_2O_5 、3～60%の RO （ただし、少なくともその一部は ZnO ）、3～40%の R'_2O 、0～15%の Al_2O_3 、3～25%の B_2O_3 および0～30モル%の SO_3 を成分として含む組成のリン酸塩系ガラスが好ましい。特に好ましいリン酸塩系ガラスは、モル%表示で、20～30%の P_2O_5 、10～55%の ZnO 、0～15%の ZnO 以外の RO 、5～35%の R'_2O 、1～5%の Al_2O_3 、8～20%の B_2O_3 および3～20モル%の SO_3 を成分として含む組成のリン酸塩系ガラスである。また、本発明における効果を損なわない範囲において、上記以外に Sr 、 Ti 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zr 、 Mo などの金属酸化物を成分として含有してもよい。

【0020】

本発明におけるリン酸塩系ガラスの形態は、特に制限ないが、ペレット状、粒状、粉末状、繊維状などの種々の形態であることができるが、粉末状、繊維状が好ましい。粉末状の場合は、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有するものが、樹脂との接触面積が大きくなり、燃焼時にガラスが溶融してガラスの皮膜を形成しやすくなり、結果として難燃性付与効果が発揮される点で好ましい。

【0021】

本発明におけるリン酸塩系ガラスは、熱可塑性樹脂に配合する前に、予め表面処理されていることが好ましい。それは、リン酸塩系ガラスと熱可塑性樹脂とを混練して熱可塑性樹脂組成物とする際や、この熱可塑性樹脂組成物を成形する際に、リン酸塩系ガラスと熱可塑性樹脂との接着性を向上させる。リン酸塩系ガラスと熱可塑性樹脂との接着性が不十分であると、それらの界面に空間ができ、この空間が燃焼時にリン酸塩系ガラスが溶融してガラスの皮膜の形成することの妨げとなり、結果として難燃性付与効果が不十分となるので、この欠点を防止することが重要であるからである。また、リン酸塩系ガラスを取り扱う上で、静電気の発生を抑えてハンドリング性を改善することができるからである。

【0022】

表面処理をするため表面処理剤としては、カップリング剤、フィルムフォーマー、潤滑剤および帯電防止剤などがあり、これらを単独で用いても複数の成分を併用してもよい。また表面処理剤に含まれる上記成分は、配合する熱可塑性樹脂の種類に応じて適宜選択すればよい。表面処理剤のリン酸塩系ガラスへの付与量は、付与後のリン酸塩系ガラスの質量を基準にして固形分として0.1～5.0質量%であることが好ましい。付与量が0.1質量%より少ないとガラスを取り扱う上でのハンドリング性および前記樹脂との接着性を十分に改善することやリン酸塩系ガラスを保護することが難しくなる。また、付与量が5.0質量%より多いと前記熱可塑性樹脂へのリン酸塩系ガラスの分散を低下させることになりやすい。

【0023】

上記カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、ボラン系カップリング剤またはチタネート系カップリング剤などを使用することができる。特に、熱

可塑性樹脂とリン酸塩系ガラスとの接着性が良好である点からシラン系カップリング剤を用いるのが好ましい。上記シラン系カップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、アクリルシラン系カップリング剤などを使用することができる。それらのシラン系カップリング剤の中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂およびアクリロニトリル-ブタジエンスチレン系共重合体樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂とリン酸塩系ガラスとの接着性が優れている点から、アミノシラン系カップリング剤を用いるのが特に好ましい。

【0024】

前記フィルムフォーマーとしては、酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂もしくはポリオレフィン樹脂などのポリマーまたはそれらの変性物を使用することができる。前記潤滑剤としては、脂肪族エステル系、脂肪族エーテル系、芳香族エステル系または芳香族エーテル系の界面活性剤を使用することができる。前記帯電防止剤としては、塩化リチウムもしくはヨウ化カリウムなどの無機塩またはアンモニウムクロライド型もしくはアンモニウムエトサルフェート型などの4級アンモニウム塩を使用することができる。

【0025】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂100質量部に対して、上記リン酸塩系ガラスを0.1～50質量部含む。0.1質量部未満であると難燃性付与の効果が得られず、50質量部超であると該樹脂組成物の成形流動性が劣る場合があるためである。好ましいリン酸塩系ガラスの量は、0.5～30質量部である。

【0026】

[リン系難燃剤の説明]

本発明のリン酸塩系ガラス以外のリン系難燃剤（以下、単にリン系難燃剤とする）としては、リン酸エステル系、含ハロゲンリン酸エステル系、ポリリン酸塩系、赤リン系などがある。リン系難燃剤としては塩素原子や臭素原子などのハロゲン原子を含まないリン系難燃剤が好ましい。リン酸エステル系としては、トリ

フェニルホスフェート (TPP)、レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェートなどのモノマー型リン酸エステル、ビスフェノール A-ビス (ジフェニルホスフェート) (BADP) などの縮合型リン酸エステルが挙げられる。ポリリン酸塩系としては、ポリリン酸アンモニウム (APP)、ポリリン酸メラミン (MPP) などが挙げられる。含ハロゲンリン酸エステル系としては、トリス (クロロエチル) ホスフェートなどが挙げられる。特に難燃性の効果が優れる点から、モノマー型リン酸エステル系難燃剤および縮合型リン酸エステル系難燃剤からなる群より選択される少なくとも 1 種であるリン系難燃剤を用いるのが好ましい。

【0027】

リン系難燃剤は液体であっても固体であってもよい。特に、リン系難燃剤が粉体状の場合には、熱可塑性樹脂と混合または混練する時に熱可塑性樹脂中に均一に分散することにより、熱可塑性樹脂組成物が良好な難燃性を発揮することができる。リン系難燃剤の配合量は、熱可塑性樹脂 100 質量部に対して 0.1～50 質量部である。0.1 質量部未満では難燃性の効果が劣り 50 質量部超では、該樹脂組成物の機械的強度の低下や耐熱性が劣るためである。

【0028】

本発明においては、前記リン酸塩系ガラスと前記リン系難燃剤とを組み合わせることにより、それぞれの単独で用いる場合に比べて、熱可塑性樹脂組成物の難燃性が向上する。また、リン系難燃剤を単独で用いるよりも、前記リン酸塩系ガラスと前記リン系難燃剤とを組み合わせることにより、該樹脂組成物の耐熱強度の低下を抑えることができる。少なくともポリカーボネート系樹脂を含む熱可塑性樹脂の場合には、特に顕著な併用の効果が得られる。

【0029】

熱可塑性樹脂 100 質量部に対するリン酸塩系ガラスとリン系難燃剤とを合計した配合量は 50 質量部以下が好ましい。50 質量部を超えると樹脂組成物の耐熱性の低下や成形流動性が劣るためである。熱可塑性樹脂 100 質量部に対するリン酸塩系ガラスとリン系難燃剤とを合計した配合量としては、0.5～50 質量部が好ましく、1～30 質量部が特に好ましい。ポリカーボネート系樹脂などの比較的燃焼性の低い熱可塑性樹脂に対しては 1～15 質量部の配合でも十分な

難燃性が達成される。

【0030】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熔融混練を繰り返し行っても難燃性の低下が抑制され、この熱可塑性樹脂組成物の成形品を再使用して熔融成形された成形品においても高い難燃性が維持される。したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物はリサイクル性に優れている。

【0031】

[滴下防止剤の説明]

本発明の熱可塑性樹脂組成物には前記リン酸塩系ガラスとリン系難燃剤以外にさらに滴下防止剤を含有することが好ましい。滴下防止剤は、燃焼時に軟化、熔融した熱可塑性樹脂が流動して滴下することを抑制するように機能する目的で配合される。滴下防止剤としては、主にフッ素系樹脂が用いられる。フッ素系樹脂としては、ポリモノフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという）、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体を挙げることができる。特に少量で滴下防止性が優れるPTFEを用いるのが好ましい。滴下防止剤の配合量としては、熱可塑性樹脂100質量部に対して0.05～2質量部であることが好ましい。0.05質量部未満では、滴下防止の効果が得られず、2質量部超では、該樹脂組成物の機械的強度が低下したり、流動性が低下したりするためである。

【0032】

[その他の配合物の説明]

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに、前述したリン酸塩系ガラスの表面処理剤に含まれるものとは別個に、カップリング剤、フィルムフォーマー、潤滑剤、帯電防止剤などを含有させることができ、またそれら以外に安定剤、滑剤等の種々の添加剤を含有させることができる。このような添加剤として、例えば、シラン系カップリング剤などのカップリング剤、フタル酸エステルなどの可塑剤、ステアリン酸誘導体などの滑剤、ヒンダードフェノール類などの酸化防止剤、

有機スズ化合物などの熱安定剤、ベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤、顔料などの着色剤、界面活性剤などの帯電防止剤、炭酸カルシウムなどの充填剤、ガラス繊維などの補強材などが適宜採用される。また、難燃性をさらに向上させるために、リン系難燃剤以外の難燃剤を添加してもよい。前記難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物系難燃剤、三酸化アンチモン、酸化モリブデン、酸化スズ (SnO)、酸化亜鉛 (ZnO) 等の金属酸化物系難燃剤、デカブロモジフェニルエーテル、トリブロモフェニルアリルエーテル等の臭素系難燃剤、塩素化パラフィン等の塩素系難燃剤、等が挙げられる。これら難燃剤としては、金属水酸化物系難燃剤や金属酸化物系難燃剤が好ましく、臭素系難燃剤や塩素系難燃剤は実質的に使用されないことが好ましい。なお、これらの添加剤は、予め樹脂成分に含有させておくことが好ましい。

【0033】

[組成物の説明]

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、リン酸塩系ガラス、リン系難燃剤および任意に滴下防止剤を、さらに必要に応じて配合されるそれら以外の添加剤とを、混合することにより製造できる。特に、混合と同時の溶融、例えば溶融混練、あるいは混合後の溶融などの従来の熱可塑性樹脂組成物の製造方法と同様の方法により成形材料としての組成物を製造することが好ましい。

【0034】

成形材料である本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来の熱可塑性樹脂組成物の同様に各種の方法によって成形して成形品とすることができる。その成形の方法としては、プレス成形、押出し成形、カレンダー成形、射出成形、引き抜き成形などがある。このような成形方法により、成形品である本発明の熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0035】

成形品としては、例えば、屋根、庇、雨樋等の屋根関連部材、サイディング材、デッキ材、フェンス材等の外装外壁部材、窓枠、ドア、門扉等の開口部関連部材、壁材、床材、天井材、廻り縁、額縁、幅木、階段、手摺、断熱材等の内装関

連部材、その他の建築部材や建装品、家具材、防災トラフ、看板などが挙げられる。また、電線の被覆材、電機製品のハウジング材、半導体の封止材、プリント配線基盤などの電子用途、座席クッション、ドアパネル、フロントパネル、リアパネルなどの内装部材を中心とする車両用途などが挙げられる。

【0036】

【実施例】

以下に、本発明の具体例を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

各評価方法を以下に示す。

【0037】

ガラス転移点は、ガラスカレットを所定の粒径に粉砕したものを測定に供し、示差熱分析装置（DTA）を用いて、加熱速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、窒素雰囲気下で測定を行った。DTA 曲線において第一吸熱部の肩の温度をガラス転移点として読み取った。

【0038】

難燃性の試験は、UL 94 規格に従い、幅 12.7 mm 、長さ 127 mm 、厚み 1.6 mm の試験片を用いて、同一組成物の試験片について垂直燃焼試験を 5 回行った。5 回の燃焼時間を合計して、総燃焼時間（秒）とし、 250 秒を超える場合は測定不可とした。前記規格の判定基準に従って、V-0、V-1、V-2 および規格外（V-0、V-1 および V-2 に該当しない）の 4 つのランクで判定した。耐熱強度の指標である荷重たわみ温度（以下 DTUL とする）の試験は、ASTM-D 648 に従って行い、厚み 3.2 mm 、幅 12.7 mm 、長さ 127 mm の試験片を測定に供した。

【0039】

[リン酸塩系ガラス]

モル百分率表示で、 4.1% の Li_2O 、 5.7% の Na_2O 、 4.4% の K_2O 、 24.9% の P_2O_5 、 9.3% の SO_3 、 40.5% の ZnO 、 1.5% の Al_2O_3 および 9.6% の B_2O_3 のガラス組成となるように、ガラス原料を混合し熔融させてから固化させてガラスカレットを作製した。前記カレットを粉砕して篩にかけ、平均粒径 $3.6\text{ }\mu\text{m}$ の粉末状のリン酸塩系ガラス（PG）

を得た。前記ガラスのガラス転移点を測定したところ、354℃であった。

【0040】

リン酸塩系ガラス（PG）にモノアミノシランカップリング剤を、付与後の前記ガラスの質量を基準にして固形分として2.0質量%付着させて、表面処理をしたリン酸塩系ガラス（PG1）を得た。

【0041】

[実施例1]

ポリカーボネート系樹脂（PC：レキサン121R、日本ジーイープラスチック社製）100質量部、表面処理したリン酸塩系ガラス（PG1）1質量部、リン系難燃剤としてビスフェノールA-ビス（ジフェニルホスフェート）（BADP、大八化学工業社製）1質量部、および滴下防止剤としてPTFE（平均粒径475μm、旭硝子社製）0.5質量をあらかじめ混合した後、シリンダーの設定温度が260℃の2軸押出し機を用いて熔融混練して、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物（1回練り品）を得た。

【0042】

前記樹脂組成物（1回練り品）を同一条件で再度熔融混練してペレット状の熱可塑性樹脂組成物（2回練り品）を得た。さらに前記樹脂組成物（2回練り品）を同一条件で再度熔融混練してペレット状の熱可塑性樹脂組成物（3回練り品）を得た。これら3種類の熱可塑性樹脂組成物について、120℃で5時間乾燥後、射出成形機を用い、シリンダー温度290℃、金型温度105℃にて成形し、実施例1となる3種類の試験片を得た。

【0043】

[実施例2、比較例1～2]

表1に記載の配合の通りにする以外は、実施例1と同様の方法によって、実施例2および比較例1～2となる熱可塑性樹脂組成物の成形品の試験片を得た。

【0044】

【表 1】

配合 (質量部)	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
PC	100	100	100	100
PG1	1	3	—	—
BADP	1	3	3	5
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5

【0045】

これら 12 種類の試験片について、DTUL の試験および難燃性の試験を行い、その評価結果を表 2、表 3 に示す。

【0046】

【表 2】

	実施例 1			実施例 2		
練り回数(回)	1	2	3	1	2	3
UL94 試験						
総燃焼時間(秒)	21	18	19	17	11	11
判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
DTUL (°C)	122	122	121	117	118	117

【0047】

【表 3】

	比較例 1			比較例 2		
練り回数(回)	1	2	3	1	2	3
UL94 試験						
総燃焼時間(秒)	20	40	56	19	26	57
判定	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-1
DTUL (°C)	118	116	117	111	110	111

【0048】

リン酸塩系ガラスとリン系難燃剤とを併用した実施例 1、2 では、熔融混練を繰り返しても総燃焼時間がほとんど変わらず、難燃性が低下せず、リサイクル性に優れていることがわかる。リン系難燃剤のみを配合した比較例 1、2 では、熔融混練を繰り返すと総燃焼時間が長くなり、難燃性が低下することがわかる。また、DTUL が低いことがわかる。

【0049】

[実施例 3]

変性したポリフェニレンエーテル系樹脂（変性 PPE：ノリル 115、日本ジーイープラスチック社製）100 質量部、表面処理したリン酸塩系ガラス（PG1）5 質量部、リン系難燃剤としてトリフェニルホスフェート（TPP、大八化学工業社製）5 質量部およびビスフェノール A-ビス（ジフェニルホスフェート）（BADP、大八化学工業社製）10 質量部、および滴下防止剤として PTFE（平均粒径 $475\ \mu\text{m}$ 、旭硝子社製）0.2 質量部をあらかじめ混合した後、シリンダーの設定温度が 270°C の 2 軸押出し機を用いて熔融混練して、実施例 3 となるペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。この熱可塑性樹脂組成物を 110°C で 5 時間乾燥後、射出成形機を用い、シリンダー温度 270°C 、金型温度 60°C にて成形して、試験に供する試験片を得た。

【0050】

[実施例 4～5 および比較例 3～6]

表 4、表 5 記載の配合の通りにする以外は、実施例 3 と同様の方法によって、実施例 4～5 および比較例 3～6 となるペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。また、実施例 3 と同様の方法によって、これら熱可塑性樹脂組成物を成形して、試験片を得た。

【0051】

これら試験片の難燃性の試験を行い、その評価結果を表 4、表 5 に示す。

【0052】

【表 4】

配合 (質量部)	実施例 3	実施例 4	実施例 5
変性 P P E	100	100	100
P G 1	5	10	20
T P P	5	5	5
B A D P	10	10	10
P T F E	0.2	0.2	0.2
UL94試験			
総燃焼時間(秒)	121	80	33
判定	V-1	V-1	V-0

【0053】

【表 5】

配合 (質量部)	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
変性 P P E	100	100	100	100
P G 1	—	10	—	—
T P P	—	—	5	10
B A D P	—	—	10	20
P T F E	—	0.2	0.2	0.2
UL94試験				
総燃焼時間(秒)	測定不可	測定不可	247	136
判定	規格外	規格外	規格外	規格外

【0054】

リン酸塩系ガラスとリン系難燃剤を併用することにより、UL94規格のV-1またはV-0レベルの難燃効果を発揮することがわかる。リン酸塩系ガラスの添加量が増加することにより、総燃焼時間が短くなり、難燃効果が向上する。リン酸塩系ガラスのみを配合した比較例4、およびリン系難燃剤のみを配合した比較例5、6では、総燃焼時間が長く十分な難燃効果が得られない。

【0055】

【発明の効果】

以上のように本発明の熱可塑性樹脂組成物は、難燃性に優れた成形品を得ることができる。また、熔融混練を繰り返しても難燃性能が低下せず、リサイクル性の改良された成形品を得ることができる熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた難燃性を有し、リサイクル性を改良した成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ハロゲン原子を含まない熱可塑性樹脂 1 0 0 質量部に対して、リン酸塩系ガラス 0 . 1 ～ 5 0 質量部および前記リン酸塩系ガラス以外のリン系難燃剤 0 . 1 ～ 5 0 質量部を含有することより、優れた難燃性を有する熱可塑性樹脂組成物を得る。特に、リン酸塩系ガラスと前記リン酸塩系ガラス以外のリン系難燃剤とが含まれることにより、難燃性の効果が顕著に発揮される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 6 0 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 6 7 9 2]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 1 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区神田鍛冶町三丁目六番地三

氏 名

旭ファイバーグラス株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 2 6 0 5 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 4 4]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 2 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号

氏 名

旭硝子株式会社

【書類名】 特許願

【整理番号】 20030034

【提出日】 平成15年 2月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08K 3/40

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区神田鍛冶町 3 丁目 6 番地 3 旭ファイバ
 ーグラス株式会社内

 【氏名】 遠藤 秀樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会
 社内

 【氏名】 中川 秀樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000116792

 【氏名又は名称】 旭ファイバーグラス株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103584

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 角田 衛

 【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 081249

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要